

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-297736

(43)Date of publication of application : 26.10.2001

(51)Int.Cl.

H01M 2/02

H01M 2/08

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-109498

(71)Applicant : AT BATTERY:KK

(22)Date of filing : 11.04.2000

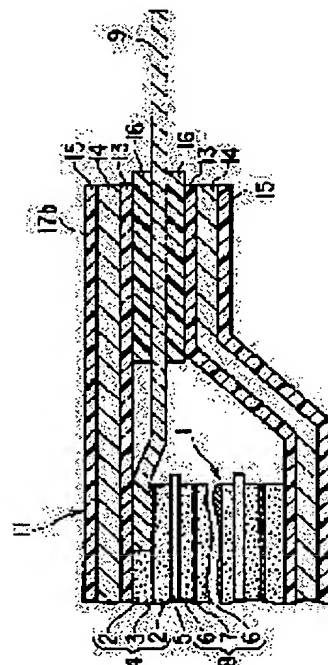
(72)Inventor : KURATA YASUTAKE
MITSUI HISAYASU
ASAMI YOSHIKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery which can effectively seal an electrode body and electrolyte solution including an outer lead of a positive and a negative electrodes with a cladding made of a laminated film which can be heat-sealed at low temperature, and also can restrain infiltration of water into a sealed part.

SOLUTION: The nonaqueous electrolyte secondary battery is provided with an aluminum or aluminum alloy sheet in the middle, and is of a laminated construction where at least a straight-chain low-density polyethylene film is adhered with an adhesive on the inside of the sheet where the electrode body is situated, and at least a nylon film is adhered with an adhesive on the outermost side of the sheet, and at the same time, the electrode body consisting of a positive electrode, a negative electrode and a separator are contained in a cladding made of laminated film having a cup part, and moreover, outer leads of the positive and negative electrodes connected to the positive and negative electrode, respectively, and the cladding body are sealed together through acid-degenerated straight-chain low-density polyethylene film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号 ✓
特開2001-297736
(P2001-297736A)

(43) 公開日 平成13年10月26日 (2001. 10. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 2/02		H 0 1 M 2/02	K 5 H 0 1 1
2/08		2/08	K 5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-109498(P2000-109498)

(22) 出願日 平成12年4月11日(2000. 4. 11)

(71) 出願人 593052763

株式会社エイ・ティーバッテリー
東京都品川区東品川4丁目10番27号

(72) 発明者 倉田 健剛

東京都品川区南品川3丁目4番10号 株式
会社エイ・ティーバッテリー内

(72) 発明者 三井 久安

東京都品川区南品川3丁目4番10号 株式
会社エイ・ティーバッテリー内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

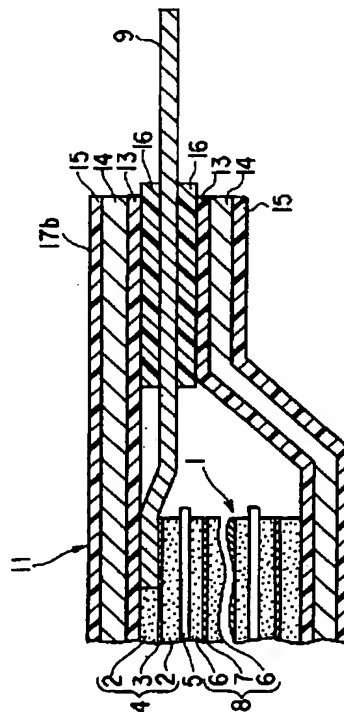
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 低温での熱シールが可能な積層フィルムからなる外装材により正負極の外部リードを含む電極体および電解液を良好に封止し、かつ封止部への水分の侵入を抑制することが可能な非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 中間にアルミニウムまたはアルミニウム合金のシートを有し、前記電極体が位置する前記シートの内側に少なくとも直鎖状低密度ポリエチレンフィルムを接着剤を介して貼着し、前記シートの最外側に少なくともナイロンフィルムを接着剤を介して貼着した積層構造を有するとともに、カップ部を有する積層フィルムからなる外装材に正極、負極およびセパレータからなる電極体を収納し、かつ前記正負極にそれぞれ接続された正極および負極の外部リードと前記外装材の間に酸変性直鎖状低密度ポリエチレンフィルムを介在させて前記正負極の外部リードと前記外装材とを封止する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カップ部を有する積層フィルムからなる外装材に正極、負極およびセパレータからなる電極体を収納し、かつ前記正負極にそれぞれ接続された正極および負極の外部リードを前記外装材の外部に直接取り出す構造の非水電解液二次電池において、

前記積層フィルムは、中間にアルミニウムまたはアルミニウム合金のシートを有し、前記電極体が位置する前記シートの内側に少なくとも直鎖状低密度ポリエチレンフィルムを接着剤を介して貼着し、前記シート of 最外側に少なくともナイロンフィルムを接着剤を介して貼着した積層構造を有し、かつ前記正負極の外部リードと前記積層フィルム最内側の前記直鎖状低密度ポリエチレンフィルムの間に酸変性直鎖状低密度ポリエチレンフィルムを介在させて前記正負極の外部リードと前記外装材とを封止したことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 前記直鎖状低密度ポリエチレンフィルムと前記アルミニウムまたはアルミニウム合金のシートとは、酸変性ポリエチレンが接着剤として介在され、熱溶融することにより接着されることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 前記積層フィルムのカップ部は、絞り成型により形成されることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】 前記酸変性直鎖状低密度ポリエチレンフィルムは、メルトフローレートが 1~10であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】 前記外部リードのうち、少なくとも正極側の外部リードにおける少なくとも前記外装材で封止される全周面は、表面に化学的処理により形成された多孔質の酸化膜を有することを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、中間にアルミニウムまたはアルミニウム合金のシートをバリア材として介在された外装材で電極体を封止した構造を有する非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯電話やパーソナルコンピュータなど電子機器の進歩に伴い、これら機器に使用される非水電解液二次電池は、小型化、軽量化、大容量化、高性能化、コストダウンが絶えず求められてきた。このため、非水電解液二次電池においては、正極活物質や負極活物質など電極材料をよりエネルギー密度の高いものに変えたり、セパレータをより薄くしたり、非水電解液二次電池の外装材を鉄缶からアルミニウム缶に代えたりするなど改善が図られてきた。

【0003】 しかし、これらの改善でもまだ満足なレベルに到達せず、更なる小型化、軽量化、大容量化、高性能

能化、コストダウンが求められ、最近では液状電解質、ゲル状電解質、または固体高分子電解質等を電極体中に含ませ、アルミニウム箔をバリア材として中間に挟んだプラスチックラミネートフィルム（積層フィルム）からなる外装材により封止することで、薄型化、小型化、軽量化を図った薄型の非水電解液二次電池が市販されるようになり始めている。

【0004】 前記非水電解液二次電池は、具体的には正極および負極の間にセパレータを介在させ、正負極に外部リードをそれぞれ接続させた電極体を外装材に収納し、前記外装材の開放した周辺部を熱シールして封止するとともに、前記各外部リードと接着してそれら先端を前記外装材の外部に延出させ、さらに電解液を前記外装材内に収容した構造を有する。

【0005】 前記外装材は、一般に電解液やガスの透過を防ぐことができる薄い、比重の小さいアルミニウム箔をガスバリア材として用い、このアルミニウム箔の両面に薄いポリマーフィルムを貼り合せたものからなる。外装材の表面側は、機械的構造特性を発現するフィルムが配置される。また、外装材の内層側または裏面には、ヒートシール性を有するフィルム（シーラントフィルム）が貼り合わされる。

【0006】 前記外装材外側の有機樹脂フィルムとしては、代表的には配向されたポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）等のポリオレフィンフィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリアミド（PA）フィルムが使われる。バリア材としては、一般にアルミニウムシートが使われる。前記外装材内側のシーラントフィルムとしては、主に延伸されていないポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン系フィルムが用いられている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述した外装材を用いる非水電解液二次電池では外装材内側のシーラントフィルムと金属からなる外部リードとの接着強度が低いため、外装材内の電解液が外部リードと外装材との接着界面を通して外部に染み出す恐れがある。例えばフッ素を含有した電解質を用いた場合、電解液が外部に染み出ると、電解液中の電解質が大気中の水分と反応してフッ酸を生じるため、外部リードの金属を腐食させ、断線事故に発展する恐れがあった。特に正極に使用されるアルミニウムはフッ酸と反応して $AlF_3 \cdot 3H_2O$ 、 $AlF(OH)_2$ 、 $AlO(OH)$ 等を生成し腐食する。また電解液の減少に伴い、非水電解液二次電池の特性が低下する問題があった。

【0008】 本発明は、低温での熱シールが可能で、カップ部を有する積層フィルムからなる外装材により正負極の外部リードを含む電極体および電解液を良好に封止し、かつ封止部への水分の侵入を抑制することが可能な非水電解液二次電池を提供しようとするものである。

10

20

30

40

50

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係る非水電解液二次電池は、カップ部を有する積層フィルムからなる外装材に正極、負極およびセパレータからなる電極体を収納し、かつ前記正負極にそれぞれ接続された正極および負極の外部リードを前記外装材の外部に直接取り出す構造の非水電解液二次電池において、前記積層フィルムは、中間にアルミニウムまたはアルミニウム合金のシートを有し、前記電極体が位置する前記シートの内側に少なくとも直鎖状低密度ポリエチレンフィルムを接着剤を介して貼着し、前記シートの最外側に少なくともナイロンフィルムを接着剤を介して貼着した積層構造を有し、かつ前記正負極の外部リードと前記積層フィルム最内側の前記直鎖状低密度ポリエチレンフィルムの間に酸変性直鎖状低密度ポリエチレンフィルムを介在させて前記正負極の外部リードと前記外装材とを封止したことを特徴とするものである。

【0010】本発明に係る非水電解液二次電池において、前記直鎖状低密度ポリエチレンフィルムと前記アルミニウムまたはアルミニウム合金のシートとは、酸変性ポリエチレンが接着剤として介在され、熱熔融することにより接着されることが好ましい。

【0011】本発明に係る非水電解液二次電池において、前記酸変性直鎖状低密度ポリエチレンフィルムはメルトフローレートが1~10であることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る非水電解液二次電池（例えば薄型非水電解液二次電池）を図1、図2を参照して詳細に説明する。

【0013】図1は、薄型非水電解液二次電池を示す斜視図、図2は図1のII-II線に沿う断面図である。

【0014】電極体1は、図1、図2に示すように例えば活物質および結着剤を含む正極活物質層2が集電体3の両面に担持された正極4とセパレータ5と活物質および結着剤を含む負極活物質層6が集電体7の両面に担持された負極8とセパレータ5とを渦巻状に捲回し、さらに成形した扁平で矩形状をなす。前記正負極4、8に接続された外部リード9、10は、それぞれ前記電極体1の同一側面から外部に延出されている。

【0015】前記電極体1は、図1に示すように例えば2つ折りのカップ型外装材11のカップ12内にその折曲げ部が前記電極体1の前記外部リード9、10が延出された側面と反対側の側面側に位置するように包み込まれている。この外装材11は、図2に示すように中間にアルミニウムまたはアルミニウム合金のシート14を有し、前記電極体1が位置する前記シート14の内面側に直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）フィルム13が接着剤を介して貼着され、かつ前記シート14の外側に少なくともナイロンフィルム15が接着剤を介して貼

着された積層フィルムにより構成されている。酸変性LLDPEフィルム16は、前記正極の外部リード9の上下面と前記外装フィルム11のLLDPEフィルム13との間および前記負極の外部リード10の上下面と前記外装フィルム11のLLDPEフィルム13との間にそれぞれ介在されている。前記外装材11における前記折り曲げ部を除く前記電極体1の2つの長側面および1つの短側面に対応する3つの側部は、前記LLDPEフィルム13同士を熱シールして水平方向に延出したシール部17a、17b、17cが形成され、これらのシール部17a、17b、17cにより前記電極体1を封口している。シール部17bにおいて、前記LLDPEフィルム13と前記酸変性LLDPEフィルム16とが熱シールされるとともに、熔融された前記酸変性LLDPEフィルム16と前記電極体1の正負極4、8に接続された外部端子9、10とが密着され、かつ前記外部端子9、10がそのシール部17bを通して外部に延出されている。前記電極体1内部および前記シール部17a、17b、17cで封口された前記外装材11内には、非水電解液が含浸・収容されている。

【0016】次に、前記正極4、セパレータ5、負極8、非水電解液、外部リード9、10および外装フィルム11を説明する。

【0017】前記正極4は、例えば集電体3の両面に活物質および結着剤を含む正極活物質層2を担持した構造を有する。なお、正極は集電体の片面に正極活物質層を担持させた構造であってもよい。

【0018】前記集電体としては、例えばアルミニウムを挙げることができる。

【0019】前記活物質としては、エネルギー密度の高いリチウム複合酸化物が好ましい。具体的には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （ただし、 x 、 y は、電池の充電状態で異なり、通常は $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.0$ である。）、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ （ただし、 x 、 y 、 z は各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表す。）が挙げられる。リチウム複合酸化物は、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、コバルト、マンガンあるいはニッケル等の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所定の組成で混合粉碎し、酸素雰囲気下で $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で焼成することにより得ることができる。中でも、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ （ただし、 x 、 y 、 z は各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表す。）は、少量の Sn の添加によりリチウム含有化合物の粒径が小さくて均一になるので、サイクル特性の優れた電池が得られる。 $0.001 \leq z \leq 0.10$ としたのは、 z を 0.001 未満にすると、粒径を十分に制御することが困難になる。一方、 z が 0.1 を超えると、容量が小さくなるためである。

【0020】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）等を用いることができる。

【0021】前記正極活物質層には、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の導電剤を含有することを許容する。

【0022】前記セパレータ5は、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体からなる微多孔性膜またはこれら材料の繊維を有する織布、不織布より作られる。

【0023】前記負極8は、集電体7の両面に活物質および結着剤を含む負極活物質層6を担持した構造を有する。なお、負極は集電体の片面に負極活物質層を担持させた構造であってもよい。

【0024】前記集電体としては、例えば銅、ニッケルの板またはメッシュ等を挙げることができる。

【0025】前記活物質は、リチウムをドーブ・脱ドーブできるものであればよく、例えばグラファイト類、コークス類（石油コークス、ピッチコークス、ニードルコークス等）、熱分解炭素類、有機高分子化合物の焼成体（フェノール樹脂等を適切な温度で焼成し、炭化したもの）あるいは金属リチウム、ポリアセチレン、ポリピロール等があげられる。

【0026】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオロライド、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース等の結着剤を含有することが好ましい。

【0027】前記非水電解液は、電解質を非水溶媒で溶解した組成を有する。

【0028】電解質としては、例えば過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、四フッ化硼酸リチウム（ LiBF_4 ）、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、六フッ化砒素酸リチウム（ LiAsF_6 ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、リチウムビス〔5-フルオロ-2-オラト-1-ベンゼン-スルホナト（2-）〕ボレート等を用いることができる。

【0029】非水溶媒としては、例えばγ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を用いることができ、2種類以上混合して使用してもよい。

【0030】前記非水溶媒中の前記電解質の濃度は、

0.5モル/L以上にすることが好ましい。

【0031】前記電解液の他に、電解液を含浸させた高分子ゲル電解質、または溶媒を含まない全固体型高分子固体電解質でもよい。

【0032】前記高分子ゲル電解質として用いる高分子としては特に限定するものではないが、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリエチレンオキサイド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、フッ素系樹脂等があげられる。

10 【0033】前記外部リードの材料は、正極がアルミニウム、アルミニウム合金、負極がニッケル、銅などが挙げられる。ここで、アルミニウムと銅は電解液により腐食し易く、ニッケルは腐食し難いため、外部リードの材料としてはニッケルが好適である。しかしながら、正極側の外部リードの材料として銅やニッケルを用いると、電解液に溶出する。また、チタンやステレスのSUS2942は電解液に溶出しないが、これら金属は非水電解液二次電池のインピーダンスが高くなるため、好ましくない。

20 【0034】したがって、正極側の外部リード材料としてはアルミニウムやアルミニウム合金の使用が推奨されている。

【0035】また、負極側の外部リード材料としては前述した理由でニッケルを用いることが好ましい。

30 【0036】アルミニウムおよびアルミニウム合金からなる正極側の外部リードの外装フィルムと接触する全周面に、化学的処理により多孔質の酸化膜を形成することが好ましい。この酸化膜の厚さは、5nm以上、より好ましくは10~1000nmにすることが望ましい。また、前記負極側の外部リードに化学的処理により多孔質の酸化膜を形成すること許容する。

40 【0037】このような前記正極側の外部リードの化学的処理方法としては、例えば（1）100g/Lのリン酸水溶液中10Vでの陽極酸化、（2）100g/Lの硫酸水溶液中15Vでの陽極酸化、（3）75g/Lのクロム酸水溶液中20Vでの陽極酸化、（4）140g/Lのか性ソーダ水浸漬による表面処理、（5）重クロム酸ナトリウム/硫酸/水が質量比で3/30/100の水溶液を60~70℃の温度にして浸漬することによる表面処理などが挙げられる。

【0038】これら薬液による化学的処理により、アルミニウムおよびアルミニウム合金からなる正極側外部リードの表面は純水との接触角が40°以下になる。また、アルミニウムおよびアルミニウム合金からなる正極側外部リードの表面には高さが数nmから数千nm程度の突起を多数有する、開孔状の多孔質のアルミナからなる酸化膜が形成される。

50 【0039】前記外装フィルム11のLLDPEフィルム13は、このフィルム13同士や、このフィルム13と外部リード9、10間に前記酸化変性直鎖状低密度ポリ

7

エチレンフィルム 16 を介在させて熱圧着することにより電極体 1 を封止するものである。

【0040】前記アルミニウムまたはアルミニウム合金のシート 14 は、電解液やガスの透過を防ぐバリアとして作用をなす。

【0041】前記 LLDPE フィルム 13 と前記シート 14 の間に介在される接着剤は、例えばポリウレタン系接着剤または熱融着性を有する酸変性ポリエチレン等を用いることができる。特に、酸変性ポリエチレンは水蒸気透過性が低く、かつ前記前記アルミニウムまたはアルミニウム合金のシート 14 に対して高い密着性を示す。

【0042】前記シート 14 とナイロンフィルム 15 との間に介在される接着剤は、例えばポリウレタン系接着剤等を用いることができる。このナイロンフィルム 15 は、前記アルミニウムまたはアルミニウム合金のシート 14 を保護し、かつ電池の機械的構造特性を維持する機能を持つ。また、前記ナイロンフィルム 15 を最外側フィルムとして用いることによって、前記カップを作るための絞り成型が容易になる。

【0043】前記酸変性 LLDPE フィルム 16 は、メルトフローレートが 1~10 の特性を有するものが特に好ましい。このような特定のメルトフローレートを持つ酸変性 LLDPE フィルムは、LLDPE のような合成樹脂のみならず、アルミニウム、ニッケルのような金属との密着性が非常に良好であるため、前記外部リード 9、10 と前記外装材 11 の LLDPE フィルム 13 とを極めて良好に密着させることが可能になる。

【0044】次に、前述した薄型非水電解液二次電池の製造方法を説明する。

【0045】まず、活物質および結着剤を含む正極活物質層が例えば集電体両面に担持された正極、セパレータ、活物質および結着剤を含む負極活物質層が例えば集電体両面に担持された負極およびセパレータを渦巻状に捲回してほぼ円筒状の電極体を作製する。なお、この捲回時に正負極に外部リードを例えば溶接により接続する。

【0046】次いで、得られた円筒状の電極体を成形して扁平状にする。つづいて、前記電極体の長辺より僅かに長く、かつその短辺の例えば 2 倍の長さの寸法を有する二つ折りのカップ型外装材用フィルム素材を用意し、図 3 に示すようにこの外装材用フィルム素材 18 の絞り成型により形成されたカップ 12 内に前記扁平状の電極体 1 をその外部リード 9、10 と反対側の側面が前記素材の折り曲げ部に位置するように収納する。この時、前記外装材用フィルム素材と前記外部リードとの接触部分に酸変性 LLDPE フィルムとを介在させる。ひきつづき、前記電極体 1 の長辺に対応する前記素材 18 の左端部および前記外部リード 9、10 の延出側に対応する前記素材 18 の端部において LLDPE フィルム同士および LLDPE フィルムと酸変性 LLDPE フィルムを熱

8

シールし、さらに溶融された酸変性 LLDPE フィルムと外部リードとを密着させてシール部を形成する。その後、非水電解液を前記外装材用フィルム素材の未シール部を通して注液し、未シール部において LLDPE フィルム同士を熱シールし、余分な外装材用フィルム素材を裁断除去することにより前述した図 1 に示す薄型非水電解液二次電池を製造する。

【0047】前記外装材用フィルム素材の熱シールは、150~160℃の比較的低温で行っても、外部リードと LLDPE フィルムおよび LLDPE フィルム同士を完全に接着することが可能になり、電解液の染み出しを招くことなく良好に封止することができる。熱シール温度を 150℃未満にすると、LLDPE フィルムや酸変性 LLDPE フィルムが十分に溶融せず、良好に熱シールすることが困難になる。ただし、熱シール温度が 200℃を超えても、熱シール時の圧力を下げたり、熱シール時間を短くすることにより十分かつ良好な封止を達成することができる。

【0048】なお、前述した図 1 および図 2 に示す薄型非水電解液二次電池は正極、セパレータおよび負極を捲回し、成形により扁平状にした電極体を用いたが、正極、セパレータおよび負極を積層した構造の電極体を用いてもよい。

【0049】以上説明したように、本発明の非水電解液二次電池は積層フィルムからなる外装材に正極、負極およびセパレータからなる電極体を収納し、かつ前記正負極にそれぞれ接続された正極および負極の外部リードを前記外装材の外部に直接取り出す構造の非水電解液二次電池において、前記積層フィルムは中間にアルミニウムまたはアルミニウム合金のシートを有し、前記電極体が位置する前記シートの内側に少なくとも直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) フィルムを接着剤層を介して貼着され、前記シート of 最外側に少なくともナイロンフィルムを接着剤層を介して貼着された積層構造を有し、かつ前記正負極の外部リードと前記積層フィルム最内側の前記直鎖状低密度ポリエチレンフィルムの間に酸変性直鎖状低密度ポリエチレン (酸変性 LLDPE) フィルムを介在させて前記正負極の外部リードと前記外装材とを封止した構造を有する。

【0050】このような構成によれば、外装材の最内側に LLDPE フィルムが配置されているため、最内側に無延伸ポリプロピレン (無延伸 PP) フィルムを配置する場合に比べて比較的低い温度で熱シールしても LLDPE フィルム同士を良好に密着させることができる。低温での熱シールは、製造コストの低減を図ることができる他に、熱シール後のアルミウムまたはアルミニウム合金のシートとこのシートの両面側に配置される LLDPE フィルムおよびナイロンフィルム間の熱歪みの発生を抑制できる。

【0051】また、前記正負極の外部リードと前記積層

フィルム最内側のLLDPEフィルムの間にLLDPEのような合成樹脂のみならず、アルミニウム、ニッケルのような金属との接着性が非常に良好な酸変性LLDPEフィルムを介在させることによって、熱圧着した際に外装材のLLDPEフィルムと外部リードとを直接接着させた場合に比べて外部リードと外装材とをより強固に密着できるため、電解液の漏れに起因する外部リードの腐食や電池性能の低下を防止できる。しかも、酸変性LLDPEフィルムはそれ自体優れた水蒸気バリア性を有するため、前記外部リード周囲の封止部での水分侵入を効果的に抑制もしくは防止することができる。その結果、水分の侵入による外部リード（特に正極側のアルミニウムからなる外部リード）の腐食を防止できる。

【0052】特に、メルトフローレートが1～10である酸変性LLDPEフィルムを用いることによって、熱シール時において外装材の最内側に位置するLLDPEフィルムだけではその溶融物が流れ込めない大きな隙間にも、容易に溶融物を流れ込ませて封止をより完全に行えるため、電解液の染み出しを防止できる。

【0053】したがって、前記外装材内の電極体および電解液を良好に封止した信頼性の高い非水電解液二次電池を得ることができる。

【0054】また、前記外装材の最外側にナイロンフィルムを配置することによって、絞り成型が容易になり、外装材をカップ型として用いることができたため、電極体を簡単かつ安定的に外装材内に収納することができる。

【0055】さらに、最内側に配置されるLLDPEフィルムを前記アルミニウムのようなシートに水蒸気バリア性の優れた酸変性ポリエチレンを接着剤として介在し、熱接着した構成の外装材を用いることによって、前記外装材における前記LLDPEフィルムとアルミニウムまたはアルミニウム合金からなるシートとの間から水分が浸入し、さらに前記LLDPEフィルムを透過して前記電極体および電解液が収納される外装材11の内部に拡散して電極体や電解液を劣化させるのを低減または防止することが可能になる。

【0056】さらに、少なくとも正極側の外部リードにおける少なくとも前記外装材と接触する全周面には例えば高さが数nmから数千nm程度の突起を多数有する開孔状の多孔質の酸化膜を形成すれば、前記外装材のシール部（封止部）において前記外部リードと酸変性LLDPEフィルムとの間の接着強度をより一層向上でき、前記外装材内部の電極体、電解液を良好に封止することができる。その結果、前記外部リードが延出された前記外装材の封止部からの電解液の染み出しを防止できるため、外部リードの腐食を防止できるとともに、高性能の非水電解液二次電池を得ることができる。

【0057】

【実施例】以下、本発明に係る実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

【0058】（実施例1）

<正極の作製>正極活物質として平均粒径 $3\mu\text{m}$ の LiCoSnO_2 89重量部、導電フィラーとしてグラファイト（ロンザ社製KS6）6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（呉羽化学社製商品名；#1100）3重量部を溶剤であるN-メチルピロリドン25重量部に加え、均一せん断攪拌した後、ビーズミルを用いて分散して正極スラリーを調製した。このスラリーの見掛けの粘度は、 $7500\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。つづいて、この正極スラリーを集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状アルミニウム箔の両面に均一に塗付し、溶剤を乾燥させ、さらにロールプレス機で加圧成形した。得られた正極原反を所定の大きさに切断することで、帯状の正極を作製した。この正極の集電体の一端に正極側のアルミニウム製外部リードを溶接により取り付けた。この外部リードは、厚さ 0.1mm 、幅 5mm 、長さ 50mm のアルミニウム板（JIS H 4160の1N30材）から作られる。

【0059】<負極の作製>カルボキシメチルセルロース1.5重量部に鱗片状黒鉛50重量部を分散し、カーボンのマスターバッチ塗料を作製した。この分散液に繊維状炭素材を50重量部添加し同様にせん断分散し、更にスチレンブタジエンゴムラテックス2.4重量部を添加し均一混合攪拌し、負極スラリーを調製した。このスラリーの見掛けの粘度は、 $4500\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。つづいて、この負極スラリーを集電体である厚さ $10\mu\text{m}$ の帯状銅箔の両面に均一に塗布し、溶剤を乾燥させ、さらにロールプレス機で加圧成形した。得られた負極原反を、所定の大きさに切断することで帯状の負極8を作製した。この負極の集電体の一端に厚さ 0.1mm 、幅 5mm 、長さ 50mm のニッケル製外部リードを溶接により取り付けた。

【0060】次いで、前記帯状の正極と帯状の負極を厚さが $25\mu\text{m}$ 、気孔率が40%、透気度が $500\text{sec}/100\text{cc}$ ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータを介して、正極/セパレータ/負極/セパレータの順序に積層し、断面楕円形状の巻芯で渦巻状に捲回し、さらに油圧式プレスで圧縮し、成形して扁平状の電極体を作製した。

【0061】次いで、厚さ $25\mu\text{m}$ の延伸ナイロンフィルムと厚さ $40\mu\text{m}$ のアルミニウムシート（JIS H 4160の8079材）と厚さ $30\mu\text{m}$ のLLDPEフィルムとをこの順序でウレタン系接着剤を介して積層・接着した外装材用フィルム素材を用意し、この素材のLLDPEフィルム側から成形パンチおよび成形ダイを用いて絞り成型を行って、カップを形成した。なお、前記LLDPEフィルムの融点は 123°C である。つづいて、これを短冊状に切断し、LLDPEフィルム面が内側で対向するように、外装材用フィルム素材のカップの短辺側成形端で、 180° 折り曲げた。前述した図3に

示すように外装用フィルム素材 18 のカップ 12 内に前記方法で作製し、60℃で予め真空加熱乾燥し、水分を 300ppm 以下になるよう除去した偏平状の電極体 1 を正負極の外部リード 9、10 が外装材用フィルム素材 18 の外部へ突き出すように収納した。この時、前記外装材用フィルム素材と正負極の外部リードの上下面の間に厚さ 70 μ m、メルトフローレートが 1.7 の酸変性 LLDPE フィルム（日本ポリオレフィン社製商品名；アドテックス ER615F）16 を介在させた。この状態で 180℃に加熱したプレスヘッド（図示せず）により、4 秒間加圧し正負極の外部リード 9、10 と LLDPE フィルム、および LLDPE フィルム同士を接着させてシール部 17b を形成した。正負極の外部リード 9、10 が存在しない外装材用フィルム素材 18 の長辺側の部分も 180℃に加熱したプレスヘッド（図示せず）により、4 秒間加圧し、LLDPE フィルム同士を接着してシール部 17a を形成した。これらの熱シール順序は、同時でも、どちらかを先にしても構わない。

【0062】外装材用フィルム素材 18 の開放された長辺側部分を通して、電解液を注入し、真空下で含浸させた。この電解液としては、 $EC/\gamma-BL=1/3$ （体積比）の溶媒に対して $LiBF_4$ を 1.5 モル/L となるよう添加し、さらにビニレンカーボネートを 0.5 重量% 添加したものをを用いた。その後、未シール部を 180℃に加熱したプレスヘッド（図示せず）により、4 秒間加圧し、LLDPE フィルム同士を接着してシール部 16c を形成し、余分な外装材素材部分を裁断除去することにより前述した図 1 および図 2 に示す外寸法が厚さ 3.6mm、幅 35mm、高さ 62mm で、容量が 530mAh（0.2C 放電）の薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0063】（実施例 2）厚さ 25 μ m の延伸ナイロンフィルムと厚さ 40 μ m のアルミニウムシート（JIS H 4160 の 8079 材）とをウレタン系接着剤を介して接着し、この二層フィルムのアルミニウムシート

に厚さ 30 μ m の LLDPE フィルムを酸変性ポリエチレンを接着剤として熱接着した外装材用フィルム素材を用いた以外、実施例 1 と同様な方法により図 1 および図 2 に示す構造の薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0064】（実施例 3）正極側の外部リードとして、厚さ 0.1mm、幅 5mm、長さ 50mm のアルミニウム板（JIS H 4160 の 1N30 材）を、24℃の、100g/L の燐酸水溶液中で、10V にて 25 分間陽極酸化した後、水洗し乾燥する化学的処理により表面に多孔質の酸化膜を形成したものをを用いた以外、実施例 1 と同様な方法により図 1 および図 2 に示す薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0065】（比較例 1）厚さ 25 μ m の延伸ナイロンフィルムと厚さ 40 μ m のアルミニウムシート（JIS H 4160 の 8079 材）と厚さ 30 μ m の無延伸ポリプロピレン（CPP）フィルムとをこの順序でウレタン系接着剤を介して積層・接着した外装材用フィルム素材を用い、外装材用フィルム素材と正負極の外部リードの上下面の間に厚さ 70 μ m の酸変性ポリプロピレンフィルムを介在させた以外、実施例 1 と同様な方法により図 1 および図 2 に示す構造の薄型非水電解液二次電池を製造した。

【0066】得られた実施例 1～3 および比較例 1 における正極側の外部リードと外装材の最内側のフィルムとの接着部を JIS K 6854 の T 剥離に準じて剥離接着強さの測定を行なった。その結果を表 1 に示す。

【0067】また、実施例 1～3 および比較例 1 の薄型非水電解液二次電池について、-25℃で 1h 保持し、+60℃で 1h 保持するヒートサイクルを 100 回繰り返した後、65℃で 90%RH 雰囲気中に 1 ヶ月間放置後の腐食状況と回復容量を調べた。その結果を表 1 に示す。

【0068】

【表 1】

	実施例			比較例 1
	1	2	3	
剥離接着強さ (kgf/5mm幅)	1.2	1.2	1.5	1.0
腐食の有無	無	無	無	有
試験後の回復 容量 (%)	90	95	95	70

【0069】前記表 1 から明らかなように最内側に LLDPE フィルムを配置した外装材を有する実施例 1～3 の二次電池は、最内側に CPP フィルムを配置した外装材を有する比較例 1 の二次電池に比べて正極側の外部リ

ードと前記外装材との剥離接着強さが大きいことがわかる。特に薬液で化学的処理を施して表面に多孔質酸化膜を形成した正極の外部リードを有する実施例 3 の二次電池では、正極側の外部リードと前記外装材との剥離接着

強さが極めて大きいことがわかる。

【0070】また、最内側にCPPフィルムを配置した外装材を有する比較例1の二次電池では、前記過酷な条件でヒートサイクル試験および吸湿試験を実施した後において外装材から突き出た正極側外部リードのアルミニウム表面に白色析出物が観察され、腐食が起きており、容量が低下することがわかる。

【0071】これに対し、最内側にLLDPEフィルムを配置した外装材を有する実施例1～3の二次電池では、前記過酷な条件でヒートサイクル試験および吸湿試験を実施した後でも腐食の発生はなく、容量低下も極僅かであり、実用上問題がない。

【0072】特に、実施例2、3の二次電池では、前記過酷な条件でヒートサイクル試験および吸湿試験を実施した後において、高い容量維持率を示すことがわかる。

【0073】

【発明の効果】以上の説明したように、本発明によれば低温での熱シールが可能で、カップ部を有する積層フィルムからなる外装材により正負極の外部リードを含む電

極体を良好に封止し、かつ封止部への水分の侵入を抑制できる高信頼性で容量維持率の高い優れた性能を有する非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の薄型非水電解液二次電池を示す斜視図。

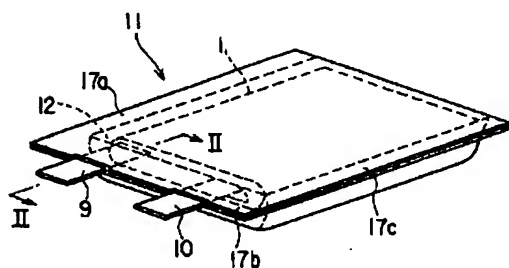
【図2】図1のII-II線に沿う断面図。

【図3】本発明の薄型非水電解液二次電池の製造工程を示す斜視図。

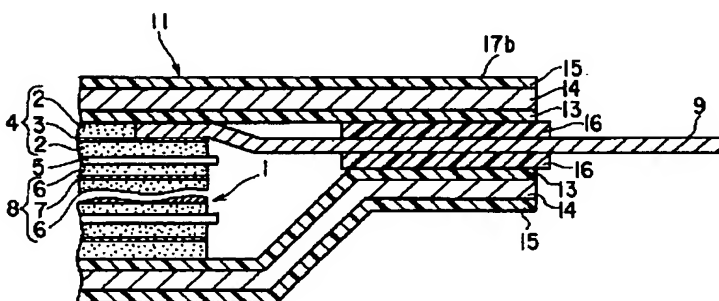
【符号の説明】

- 1…電極体、
- 4…正極、8…負極、
- 9…正極側外部リード、
- 10…負極側外部リード、
- 11…外装材、
- 12…カップ、
- 13…直鎖状低密度ポリエチレンフィルム、
- 16…酸変性直鎖状低密度ポリエチレンフィルム、
- 17a, 17b, 17c…シール部。

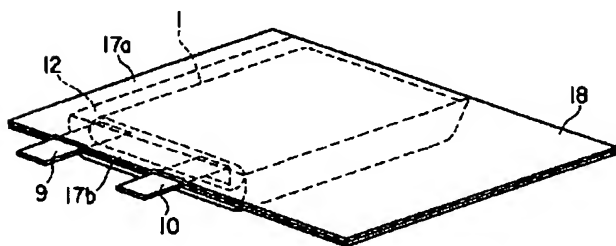
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 阿左美 義明

東京都品川区南品川3丁目4番10号 株式会社エィ・ティーバッテリー内

F ターム(参考) 5H011 AA02 AA17 BB04 CC02 CC06
CC10 DD01 DD13 DD14 EE04
FF04 GG09 HH02 KK00 KK05
5H029 AJ13 AJ15 AK03 AL06 AL07
AL08 AM03 AM04 AM05 AM07
AM16 BJ04 CJ05 CJ06 CJ14
DJ02 DJ03 DJ07 DJ09 DJ13
EJ01 EJ05 EJ12 HJ00